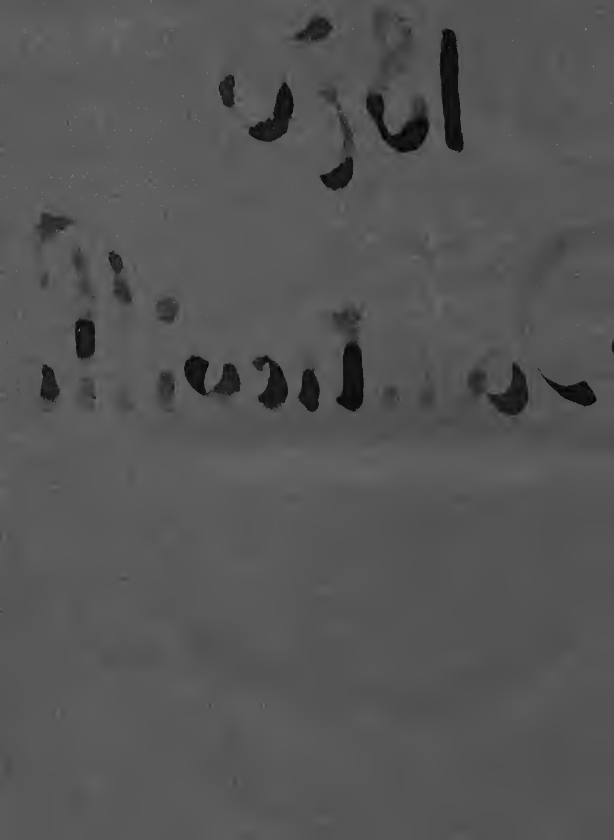
1870

Dautreville



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ÉTUDE CHIMIQUE ET TOXICOLOGIQUE
DU PLOMB

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le janvier 1870

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe

PAR

ÉDOUARD DAUTREVILLE

Né à Châlons-sur-Marne
Interne des hôpitaux civils de Paris
Ancien interne à l'Hôtel-Dieu de Reims
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques



PARIS
CUSSET ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

1870

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Chatin, Professeur titulaire.
Chevallier, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy	Chimie inorganique.
Berthelot	Chimie organique.
Lecanu	Pharmacie.
Chevallier	Pharmacie.
Chatin	Botanique.
A. Milne Edwards	Zoologie.
Bouis	Toxicologie.
Buignet	Physique.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Gavarret.
Wurtz.

AGRÉGÉS.

MM. Baudrimont.
L. Soubeiran.
Riche.
Bourgoin.

MM. Jungfleisch.
Le Roux.
Marchand.

Nota. L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A MA MÈRE, A MON FRÈRE.

A MES AUTRES PARENTS.

A MES AMIS ET COLLÈGUES DES HOPITAUX.

A M. ADAM,

Pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon.

A M. LE Dr FRÉMY,

Médecin de l'Hôtel-Dieu.

A M. LE Dr MATICE,

Médecin de l'hôpital Beaujon.

PRÉPARATIONS

PHARMACEUTIQUES.	CHIMIQUES.
Extrait d'opium.	Oxyde de cuivre sec.
Teinture d'extrait d'opium.	Sulfate de cuivre purifié.
Sirop d'opium.	Sulfate de cuivre ammoniacal.
Laudanum de Sydenham.	Pierre divine.
Morphine.	Cyanure double de potassium et de cuivre.



Mon intention n'est pas de faire d'une façon complète, l'histoire chimique détaillée du plomb : après avoir rappelé les principaux caractères de ce métal et de ses combinaisons, j'insisterai sur sa recherche toxicologique dans les empoisonnements lents, ceux que l'on rencontre chez les personnes qui l'emploient à l'état de métal ou de composé. Passant d'abord en revue les procédés ordinaires, je rendrai compte ensuite de quelques essais et m'arrêterai sur les moyens les plus commodes pour constater la présence de traces de plomb dans de grandes quantités de matières organiques.

ÉTUDE CHIMIQUE ET TOXICOLOGIQUE DU PLOMB.

Le plomb est connu depuis la plus haute antiquité. Les alchimistes lui avaient donné le nom mythologique de *Saturne* parce que, suivant eux, il dévorait les autres métaux pendant la calcination. Il était représenté par le signe de la planète Saturne.

Récemment coupé ou fondu, il a beaucoup d'éclat, mais il se ternit promptement à l'air par suite de la formation toute superficielle d'un sous-oxyde.

L'équivalent par rapport à l'oxygène Pb = 1294,5. Sa densité = 11,4, il fond à 335°. A la chaleur il abandonne des vapeurs très-sensibles; refroidi lentement, il cristallise en octaèdres réguliers ou en pyramides à quatre faces. A une température élevée il s'oxyde, et une petite quantité d'oxyde se dissout dans le plomb et lui communique de la dureté. Pour lui rendre sa mollesse, il suffit de l'agiter, quand il est en fusion, avec un peu de charbon qui réduit l'oxyde. C'est cet oxyde qui est connu sous le nom de *massicot* PbO, il est jaune et absorbe quand on le chauffe une quantité nouvelle d'oxygène pour donner du minium.

Action de l'eau. — L'eau a une action sur le plomb des plus importantes; elle l'oxyde et finit même par le dissoudre. Lorsque l'eau, comme celle de Paris, contient des sulfates, le plomb résiste à l'oxydation par suite de la formation du sulfate de plomb; c'est à cause de cette propriété que l'on peut se servir impunément pour la conduite des eaux, de tuyaux faits avec ce métal. Dans l'eau pure aérée, l'altération est rapide, il se forme un hydro-carbonate de plomb, ainsi l'eau de pluie dissout rapidement des quantités appréciables de plomb. La présence de matières organiques ou de quelques sels arrête complétement l'action. Si l'eau renferme des azotates, le plomb passe promptement à l'état d'oxyde, et l'eau, comme on peut le constater, renferme des quantités notables de

ce métal. Il est encore attaqué rapidement par les acides faibles : on a vu souvent des plaques de plomb, placées sur du bois humide dans lequel la séve n'était pas encore disparue, être corrodées par le simple contact ce qui n'était pas dû, comme on aurait pu le croire, à la mauvaise qualité du métal, mais bien à l'action simultanée de l'acide acétique provenant de la décomposition du bois, de l'acide carbonique, de l'eau chargée de sels et de l'air. Il est facile de répéter l'expérience, comme l'a indiqué M. Ebelmen : il suffit de mettre en contact ou à une petite distance de la sciure de bois humide avec du plomb métallique, il se formera un mélange d'acétate et de carbonate.

D'après M. Stalmann, la présence de l'ammoniaque, mais en petite quantité, est une des causes qui tendent le plus à attaquer le plomb. Une eau contenant 1 millième pour 100 d'ammoniaque est très-active, tandis qu'une eau contenant le triple de l'alcali devient indifférente. En plaçant du plomb dans la première, la corrosion se déclare surtout à partir du point où le métal repose sur le verre; suspendu dans le liquide, et s'il ne touche pas les parois du vase, il résiste plus longtemps. On a pu constater encore dans ces derniers temps, l'action de l'eau sur le plomb : les accidents qui arrivent souvent à bord des navires et qui ont souvent été attribués à d'autres causes, résultent de l'action de l'eau sur les appareils distillatoires qui, malgré la faible quantité de plomb qu'ils contiennent en cèdent cependant assez à l'eau pour qu'on puisse en constater la présence.

Il est à remarquer que pour démontrer l'action de l'eau, il faut employer le métal pur. Une petite quantité d'étain le protége contre l'attaque, ce qui est dû à sa nature électro-positive à l'égard du plomb.

En raison de son action toxique et de la facilité avec laquelle il est attaqué et dissous, on a dû supprimer par un arrêté de police, tous les ustensiles faits avec le plomb. On ne tolère actuellement que des vases en étain renfermant un dixième de plomb. Cette proportion est encore trop forte car dans certain cas, cet alliage peut communiquer des propriétés toxiques aux liquides contenus dans les vases.

Dans un hôpital du département de l'Orne plusieurs accidents

ont été observés qui avaient été causés par l'usage des chopines d'étain dans lesquelles les malades déposaient du cidre et l'y conservaient pendant la chaleur. Les réactifs décelèrent la présence du plomb dans le liquide.

Le plomb n'est attaqué que faiblement par les acides sulfurique, chlorhydrique, même à chaud. L'acide azotique qui forme un azotate soluble l'attaque facilement en donnant lieu à un dégagement de vapeurs rutilantes.

OXYDES DE PLOMB.

Il existe quatre oxydes qui sont :

Sous-oxyde, Pb^2O;
Protoxyde basique, PbO;
Bi-oxyde acide, PbO^2;
Oxyde salin, $2\,(PbO)\,PbO^2 = Pb^3O^4$.

Le *sous-oxyde* se présente sous la forme d'une poudre noire, c'est lui qui se forme quand le plomb s'oxyde à l'air à la température ordinaire. On peut l'obtenir en calcinant l'oxalate.

Le *protoxyde* est jaune, il est connu sous le nom de *massicot*; quand on le fond, il cristallise par refroidissement en paillettes hexagonales rougeâtres et se nomme alors *litharge*. On le prépare en chauffant à l'air du plomb métallique ou en calcinant le carbonate ou l'azotate. En précipitant un sel de plomb par la potasse ou la soude, on obtient le protoxyde hydraté blanc et qui est soluble dans un excès d'alcali. Le protoxyde est sensiblement soluble dans l'eau pure : mis en contact avec elle, il lui donne une saveur sucrée et une réaction basique. Il est réduit par la chaleur, l'hydrogène, le charbon. A l'état de fusion, le protoxyde dissout l'oxygène sans s'y combiner; en se solidifiant, il l'abandonne.

Avec les alcalis, le protoxyde forme des plombites, ceux de soude et de potasse sont solubles dans l'eau. Le plombite de chaux peut cristalliser : on le prépare en faisant bouillir un lait de chaux avec du protoxyde. D'après M. Payen on peut obtenir l'oxyde PbO, blanc et cristallisé en versant un grand excès d'ammoniaque dans l'acétate de plomb et abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelques

jours. Ces cristaux, suivant M. Mitscherlich n'appartiennent pas au système régulier, ils s'en approchent cependant et dérivent de l'octaèdre à base rhombe.

En staturant une dissolution chaude de soude caustique et marquant 45°, par de l'oxyde de plomb, M. Calvert a obtenu par refroidissement des cristaux roses d'oxyde à peu près cubiques, lesquels chauffés au rouge, puis refroidis deviennent jaunes sans perdre leur forme cristalline.

Le massicot est surtout employé pour préparer le minium; la litharge est la base des emplâtres. Celle du commerce doit être essayée, pour cela, on la traite par l'acide azotique et on précipite par le sulfate de soude : tout le plomb est précipité à l'état de sulfate. On ajoute ensuite de l'ammoniaque en excès; l'oxyde de cuivre est dissous, l'oxyde de fer est précipité. Du poids du sulfate on déduit au moyen des équivalents, celui de l'oxyde de plomb.

Le bi-oxyde ou oxyde puce, à cause de sa couleur est un véritable acide (acide plombique). On le prépare en traitant par l'acide azotique le minium : cet acide dissout le protoxyde et laisse le bi-oxyde sous la forme d'une poudre brune. Par l'action de la chaleur il se transforme en protoxyde. Avec les alcalis il forme des plombates solubles parfaitement définis. Ainsi on prépare un plombate de potasse $KO, PbO^2, 3HO$, en chauffant dans un creuset d'argent du minium avec une solution concentrée de potasse à l'alcool. Le plombate est formé quand en prenant une petite quantité et la faisant dissoudre dans quelques gouttes d'eau, puis décomposant par l'acide azotique, il se forme du bi-oxyde de plomb. On traite alors par une petite quantité d'eau pour dissoudre le sel; en laissant refroidir on obtient des cristaux, mais il ne faut employer que très-peu d'eau pour éviter la décomposition du sel formé.

Avec les plombates solubles on peut en former d'autres par double décomposition.

L'oxyde puce est un oxydant énergique, de là son emploi dans quelques analyses organiques.

Le minium est un véritable oxyde salin, il doit s'écrire $2(PbO) PbO^2$, mais celui du commerce n'a pas cette composition théorique : on y trouve souvent jusqu'à la moitié de son poids

de massicot à l'état de mélange. Plusieurs analyses faites par différents chimistes ont démontré combien les miniums différaient par leur composition. On l'obtient en chauffant le massicot au contact de l'air et à une température de 300°. Parfois on substitue au massicot le carbonate de plomb qui passe pour donner un produit plus beau. C'est cet oxyde salin que l'on emploie dans la fabrication du strass, du flint glass et des émaux.

L'essai du minium se fait au moyen du sucre et de l'acide azotique. Le sucre réduit le bi-oxyde en protoxyde, lequel se dissout dans l'acide. Les sels de fer ou les matières étrangères ajoutées frauduleusement resteraient indissoutes.

CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB.

Le plomb est précipité de ses dissolutions et sous forme de lamelles brillantes, par le fer, l'étain, le zinc. On sait que c'est en plongeant une lame de zinc à laquelle sont suspendus des fils de laiton, dans une solution d'acétate de plomb que l'on obtient ces végétations cristallines appelées *arbre de Saturne ;* il faut pour bien réussir, ajouter à la solution un peu d'acide acétique afin d'empêcher la formation d'un sous-sel et d'un carbonate.

C'est le protoxyde de plomb qui en s'unissant aux acides, forme des sels. Le bi-oxyde et le minium n'en donnent pas.

L'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins donnent, avec les sels de plomb, un précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Avec l'acide sulfurique et les sulfates solubles, précipité blanc soluble dans les alcalis, dans l'acétate d'ammoniaque et noircissant par l'acide sulfhydrique.

L'iodure de potassium donne un précipité jaune soluble dans un excès de réactif et dans l'eau à chaud.

Le chromate de potasse donne un précipité jaune insoluble dans l'acide nitrique, devenant rougeâtre par l'action d'un alcali.

Avec la potasse, la soude, précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, précipité blanc, mais peu soluble dans un excès. Dans l'acétate de plomb, l'ammoniaque ne forme un précipité qu'au bout d'un certain temps.

Les carbonates alcalins forment un précipité soluble dans la potasse et les acides, mais insoluble dans un excès de réactif.

Avec les phosphates solubles, précipité blanc.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité blanc et le cyanoferride n'en donne pas.

Le tannin donne un précipité jaune sale.

Tous les sels de plomb mis sur un morceau de charbon de bois un peu creusé et chauffés avec la flamme réductrice du chalumeau donnent un bouton de plomb métallique.

Dosage. — Le plomb se dose à l'état de sulfate, ou de sulfure quand il est en présence de la baryte ou de la strontiane. Du poids du sulfure de plomb obtenu, on déduit celui du métal. On peut exposer le sulfure obtenu dans une capsule à l'action de l'air et de la chaleur, de façon à le transformer en sulfate, ou mieux le soumettre à l'action oxydante de l'acide azotique; on a toujours du sulfate de plomb, dont le poids donne, après le calcul, celui du métal.

Passons en revue les sels de plomb les plus importants :

Le *carbonate* ou *céruse*, est un des sels les plus anciennement connus; les Romains, au temps de Pline, l'employaient en peinture et les dames romaines s'en servaient comme de fard. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau pure, mais un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Si on met en contact du plomb métallique avec de l'eau distillée, il a produit un composé blanc qui est formé par de la céruse combinée à de l'oxyde hydraté : (Pbo,Ho) (Pbo,Co^2). Dans cette combinaison, le protoxyde Pbo, peut être remplacé par le chlorure ou le bromure.

On peut préparer le carbonate de plomb en faisant arriver de l'acide carbonique dans une solution de l'acétate de plomb. Dans l'industrie, on suit la méthode dite hollandaise, qui consiste à faire agir les vapeurs d'acide acétique sur le métal; on se sert de pots dans lesquels on verse une couche de vinaigre et à quelque distance du fond on place une feuille de plomb roulée en spirale. Puis on dispose plusieurs de ces pots par couches alternantes avec du fumier. La chaleur produite par la fermentation fait évaporer de l'acide acétique qui, se combinant au plomb, donne de l'acétate basique. Comme il se forme aussi de l'acide carbonique, celui-ci se combine au pro-

toxyde formé par l'action de l'air qui circule dans les vases, et donne finalement la céruse qu'il suffit de laver afin de retirer l'acétate qui pourrait la souiller.

La céruse en raison de son prix est souvent falsifiée : on y trouve mélangés du sulfate de plomb, de baryte, de chaux et aussi du carbonate de zinc et de chaux. Pour faire l'essai d'une céruse il suffit de se rappeler que l'acide azotique étendu la dissout complétement avec effervescence et laisse les sulfates. De plus, si on précipite l'azote de plomb formé, par l'acide sulfurique, l'oxalate d'ammoniaque ne doit pas former de précipité blanc, lequel indiquerait la présence de la chaux. Si la céruse contient de l'oxyde de zinc, le tout est dissous dans l'acide azotique, il faut alors étendre d'eau et rendre la liqueur acide. En traitant par l'hydrogène sulfuré, le plomb est seul précipité. Le zinc restera dissous. On a parfois à faire l'essai d'une céruse qui a été mélangée avec de l'huile; il faut alors calciner pour détruire l'huile et opérer comme précédemment. On peut aussi se servir d'éther pour dissoudre le corps gras.

ACÉTATES DE PLOMB.

Nous avons l'acétate neutre et plusieurs sous-acétates.

L'acétate neutre est cristallisé, blanc, très-soluble dans l'eau, plus à chaud. L'acétate basique dont la solution est connue en pharmacie sous le nom d'*extrait de saturne* se prépare en faisant bouillir une solution d'acétate neutre avec de la litharge. Les autres sous-acétates sont moins importants.

L'*azotate de plomb* Pbo,Azo^5, s'obtient directement en traitant le plomb ou l'oxyde par l'acide azotique. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise en octaèdres réguliers. Chauffé il donne de l'oxyde et de l'acide hypoazotique.

Il existe deux sous-azotates :

L'azotate bi-basique $(Pbo)^2$ Azo^5,Ho;

L'azotate quadri-basique $(Pbo)^4$ Azo,^{5}3Ho.

Le premier se prépare en chauffant une solution d'azotate neutre avec de l'oxyde ou du carbonate; il se présente alors sous la forme de cristaux peu solubles dans l'eau froide.

Le second se prépare, suivant M. Gérhardt en précipitant par l'ammoniaque l'azotate neutre.

MM. Chevreul et Berzelius ensuite, ont démontré que par l'action du plomb sur l'azotate, il se formait un hypo-azotate. Suivant la quantité de plomb employé, le sel obtenu est d'une composition différente. Ainsi, en chauffant 63 p. de métal avec 100 d'azotate en solution étendue, il se dépose par le refroidissement des paillettes jaunes dont la formule est donnée par la réaction suivante : $Pbo, Azo^5 + Pb + Ho = (Pbo)^2 Azo^4, Ho$.

Si on met un excès de plomb, le sel obtenu est rouge, moins soluble que le précédent et est représenté par la formule : $(Pbo)^4 (Azo^4)^2, 3Ho$.

Enfin, si le plomb est en plus grand excès, on obtient un azotite quadri-basique : $(Pbo)^4 Azo^3, Ho$. — *Sulfate de plomb.* Ce sel (Pbo, So^3) se prépare en décomposant l'azotate ou l'acétate par l'acide sulfurique ou au sulfate soluble. Ce sel est soluble dans l'acide sulfurique, ce qui explique sa présence dans l'acide sulfurique du commerce. Il est très-soluble dans l'acétate d'ammoniaque et quelques sels ammoniacaux. — *Phosphate de plomb.* Il existe plusieurs phosphates. On donne le nom de *phosphate neutre* à celui qui est représenté par la forme $(Pbo)^2 Ho, Pbo^5$. Il est blanc, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique très-soluble au contraire dans les alcalis fixes. Traité par l'ammoniaque, il se transforme en phosphate basique $(Pbo)^3 Pbo^5$.

Par l'action de la chaleur, il fond et cristallise par refroidissement. Le charbon et la chaleur le décomposent, on a pour résidu du plomb métallique. D'après M. Gérhardt si l'on verse dans une dissolution chaude de chlorure de plomb, du phosphate de soude, on a un précipité cristallin qui est du chloro-phosphate et qui est représenté par la formule : $PbCl (Pbo)^2 Ho, Pbo^5$.

Si on remplace le chlorure de plomb par l'azotate, on a un sel double dans l'acide azotique, pouvant cristalliser dont la composition est : $(Pbo, Azo^5) (Pbo)^3 Pho^5, Ho$.

CHROMATES DE PLOMB.

On connaît un chromate neutre et un chromate bibasique.

Le premier (Pbo, Cro^3), est connu sous le nom de *jaune de chrome.*

Il est insoluble dans l'eau et facilement réduit par le charbon. C'est un oxydant énergique. C'est en analysant ce chromate naturel que Vauquelin a découvert le chrome. On le prépare par double décomposition avec un sel soluble de plomb et le chromate de potasse. Suivant la neutralité des sels employés, la couleur du précipité varie. Avec les sels de plomb basiques, le chromate de potasse donne des précipités d'autant plus rouges que le sel de plomb contient plus d'oxyde.

Le chromate bibasique $(Pbo)^2Cro^3$ est rouge; on l'obtient en chauffant au rouge sombre du chromate neutre avec de l'azotate de potasse. Une partie de l'acide chromique se combine à la potasse, et il se forme du chromate de plomb bibasique. Il suffit de laver le précipité, mais avec rapidité, car sans cela, le chromate deviendrait jaune.

Chlorure de plomb. — Ce sel (PbCl) est blanc, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Il est volatil.

Chauffé au rouge, il fond et, refroidi, il se présente sous la forme d'une masse grise transparente flexible, connue sous le nom de plomb corné. On le prépare en traitant le plomb ou même l'oxyde par l'acide chlorhydrique, ou en faisant passer un courant de chlore sur du plomb chauffé au rouge, ou encore par double décomposition.

L'oxychlorure de plomb (PbCl,7Pbo) est d'une belle couleur jaune, il est très-fusible et peut cristalliser en octaèdres. On le prépare en chauffant soit du chlorure de plomb avec de la litharge, soit du sel ammoniaque avec le même oxyde, soit encore en décomposant, en présence de l'eau le sel marin par de la litharge. C'est cet oxychlorure qui est connu sous le nom de *jaune minéral, jaune de Paris, de Turner, de Kassler.*

Iodure de plomb. — Il est d'un jaune citron, peu soluble dans l'eau froide, soluble au contraire dans l'eau bouillante. Par refroidissement de sa solution, il se dépose en écailles hexagonales d'un jaune d'or. Il se combine à l'oxyde de plomb, au chlorure, au carbonate et à plusieurs iodures alcalins pour donner des sels doubles.

Le sel ammoniac forme avec l'iodure de plomb une combinaison incolore dont la formule est : (AzH^4Cl) Pb,Cl,Ho, traité par l'eau, ce sel est décomposé.

Il existe un iodure bleu qui a été décrit par M. Berthemot. On le prépare en précipitant une solution d'acétate tribasique de plomb par un mélange de carbonate de potasse et de biiodure de potassium. Il est représenté par la formule PbI, (Pbo,I) $(Pbo.Co^2)^{12}$

Sulfure de plomb. — Ce composé est connu en minéralogie sous le nom de galène : il est très-répandu dans la nature et se présente alors avec l'aspect métallique, d'un gris bleuâtre et d'une forme cristalline dérivant du cube. Par le grillage, il est transformé en sulfate en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide azotique donne aussi du sulfate de plomb.

Le fer chauffé avec la galène donne du plomb métallique et pur. Les alcalis, le nitre chauffé avec ce sulfure donnent aussi le métal pur. La litharge par l'action de la chaleur décompose le sulfure de plomb et donne du métal et de l'acide sulfureux. Même réaction avec le sulfate de plomb.

On prépare artificiellement le sulfure de plomb en chauffant du soufre avec du plomb en grenailles, ou encore en traitant la solution d'un sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. « En traitant « un sel de plomb en solution par du persulfure de potassium, « on obtient un précipité rouge brun que l'on regarde comme « étant un persulfure de plomb. Ce précipité est peu stable, et « donne en se décomposant un mélange de sulfure noir et de « soufre. »

Le sulfure de plomb, en dehors de son emploi en métallurgie, a peu d'usages. Il sert sous le nom d'*alquifoux* pour faire la couverte des poteries communes. Mais on devrait l'abandonner pour cet usage, car la couverte ayant pour base ce sulfure est attaquable par les acides et peut former des composés vénéneux.

Comme la galène est le minerai dont on retire tout le plomb, on a souvent à en faire l'essai.

Le meilleur procédé est le suivant :

On porte un creuset de fer au rouge sombre et on y verse un mélange de :

Minerai pulvérisé,	1	partie.
Carbonate de soude,	1	—
Carbonate de potasse,	1/2	—
Tartre brut,	1/2	—

On place dessus une légère couche de borax et on active le feu. Au bout de quelques minutes, la fusion est complète; on retire le creuset du feu, et on agite la matière avec une spatule en fer, puis on reporte le creuset sur le feu. On le retire, puis on laisse refroidir. On trouve au fond un culot de plomb ne contenant pas une seule trace de fer.

(Les principaux sels de plomb et leurs caractères saillants étant examinés succinctement, nous allons traiter maintenant, et avec quelques détails, la toxicologie du plomb.)

TOXICOLOGIE.

Le plomb, nous l'avons dit, possède une action toxique des plus grandes, et ceux qui emploient ce métal ou ses sels sont exposés aux plus graves accidents.

Les empoisonnements peuvent être aigus ou lents; aigus quand ils résultent de l'absorption immédiate d'une certaine quantité d'un sel de plomb; ils sont d'ailleurs très-rares, la recherche du poison dans ce cas serait facile en raison de la grande proportion qui aurait été ingérée.

Les empoisonnements lents, ceux qui sont causés par l'absorption lente et prolongée d'une petite quantité de plomb, sont au contraire très-fréquents, et on a souvent à le rechercher dans les organes. Il est aussi parfois utile de constater sa présence dans les urines quand, pour étudier l'effet d'un traitement, on veut s'assurer que tel composé élimine, dans un temps donné, une plus grande quantité de poison. Se fondant sur la propriété qu'ont plusieurs sels, l'hyposulfite de soude, certains sels ammoniacaux, l'iodure de potassium, de dissoudre quelques composés du plomb, il serait intéressant et probablement utile d'étudier leur action sur les saturnins; de s'assurer si par leur administration continuée on ne parviendrait pas à entraîner tout le plomb qui se trouve dans l'économie, puisque l'expérience m'a démontré que si l'on fait prendre à un saturnin une solution étendue d'hyposulfite de soude, les urines contenaient une certaine quantité de plomb, tandis qu'elles n'en renfermaient pas avant l'absorption de la solution; mais les difficultés qui se présenteraient ne pourraient être vaincues que par un thérapeutiste habitué aux observations; de plus, ce serait ne pas comprendre les attributions des pharmaciens que de tenter l'étude d'une question paraissant surtout médicale. Nous resterons donc dans la partie chimique de la question.

Les sels de plomb étant fixes pour la plupart, la méthode la plus simple et celle qui se présente tout d'abord pour leur recherche consiste à détruire la matière organique par la chaleur : on calcinera un organe, on évaporera un liquide, mais on sait tout ce que ces opérations ont d'incommode, surtout quand on opère sur une grande quantité de matière. De plus, à cause de la présence presque constante de chlorures dans les matières animales, on peut craindre la formation du chlorure de plomb qui est notablement volatil. La calcination doit être poussée assez loin afin que le charbon soit brûlé, car il pourrait retenir le composé métallique. On peut d'ailleurs, pour éviter toute chance d'erreur, faire la calcination en présence du carbonate de soude qui formera du carbonate de plomb soluble dans les acides.

Les procédés les plus élégants et aussi les plus certains, seront donc ceux au moyen desquels on ne détruira plus la matière organique.

Supposons d'abord que l'on ait un liquide, de l'urine à examiner. A quel état le plomb s'y trouve-t-il ? à quelle matière est-il combiné? La question est loin d'être résolue ; ce qu'on peut dire, c'est que cette combinaison est en apparence peu stable, puisque, dissoute dans l'urine fraîche, elle se décompose et se sépare avec le temps. Si donc on a une urine peu limpide, il faut la filter et examiner le résidu ; il suffira de calciner, de traiter par l'acide azotique, évaporer et reprendre par l'eau, puis soumettre le liquide aux réactifs. Si l'urine est limpide, on peut, comme cela est indiqué pour la recherche de bien des métaux, faire passer quelques bulles d'hydrogène sulfuré, laisser déposer, décanter, calciner et traiter à chaud par l'acide azotique. Après avoir évaporé l'excès d'acide, on reprendra par l'eau pour soumettre la solution aux réactifs.

Un autre procédé consiste à ajouter à l'urine un sulfate alcalin, laisser déposer, et après décantation, traiter le résidu par l'acétate d'ammoniaque qui entraînera le sulfate de plomb formé. On soumettra aux réactifs le liquide obtenu. « J'aurai souvent à utiliser l'action dissolvante de l'acétate d'ammoniaque sur le sulfate de plomb, aussi vais-je faire dès à présent, à propos de cette action, une observation en apparence puérile, mais ayant une certaine valeur cependant, puisqu'en en tenant compte on évitera probablement de

grandes erreurs. Il est facile de constater que l'acétate d'ammoniaque, dont la solution est employée en pharmacie et qui est habituellement préparée au moyen du carbonate d'ammoniaque et de l'acide acétique, n'a aucune action sur le sulfate de plomb bien qu'en l'employant en grand excès. Pour dissoudre le sulfate, il faut, pour ainsi dire, préparer l'acétate au moment du besoin. Versant d'abord de l'acide acétique sur le sel de plomb, puis ajoutant de l'ammoniaque, on verra le sulfate disparaître complétement. »

La propriété que possède le charbon animal d'absorber les composés métalliques, peut être utilisée efficacement pour la recherche qui nous occupe. On sait que si l'on agite une solution d'azotate de plomb avec du charbon, tout le sel sera absorbé, et que pour constater sa présence dans ce charbon, l'expérience démontre qu'il suffit de calciner ou de traiter directement par l'acide azotique. On peut encore triturer le charbon avec de l'acide sulfurique, puis traiter par l'acétate d'ammoniaque ou, après avoir calciné, traiter par l'iodure de potassium en excès qui dissoudra mais à la longue et par l'action combinée de la chaleur, l'iodure de plomb formé. L'hyposulfite de soude employé dans ce cas comme dissolvant ne donne aucun résultat.

Ces réactions réussissent toujours quand on opère avec des solutions relativement concentrées; il n'en est pas ainsi quand on examine des liquides contenant à la fois une petite quantité de sel et de fortes proportions de matières organiques. Si, par exemple, on traite une urine provenant d'un saturnin par du charbon, celui-ci absorbera toujours le plomb, mais la difficulté sera de le retirer du charbon. Le moyen le plus sûr sera, soit de calciner, soit de traiter directement et à chaud par l'acide azotique. Les autres dissolvants cités plus haut ne donnent que des résultats douteux.

Utilisons maintenant la propriété que possèdent les membranes et les corps poreux de séparer un grand nombre de corps, se laissant traverser par certains et retenant les autres. C'est cette propriété de quelques corps qui, sous le nom de *dialyse*, a été, en 1862, étudiée par M. Graham et appliquée aux recherches toxicologiques.

Comme appareil dialyseur, je me suis servi d'abord de vases en terre poreuse connus sous le nom d'*alcarazas*. La diffusion s'effec-

tue rapidement, mais les matières organiques, bien que passant lentement, finissent par souiller le liquide du vase extérieur, ce qui est dû à l'extrême porosité de ces appareils. Néanmoins, si l'on a soin d'arrêter l'expérience à temps, les résultats sont satisfaisants. Quelques précautions doivent être prises : j'ai dit que la combinaison de plomb qui se trouve dans l'urine est peu stable; on sait de plus qu'il faut de grandes quantités de liquide pour les soumettre avec succès à la dialyse, surtout quand on a des solutions très-étendues. Il faudra donc recueillir les urines de plusieurs jours pour les soumettre à l'essai, mais les premières parties ne manqueraient pas de s'altérer pour donner un composé de plomb insoluble qui ne traverserait pas le vase poreux. Pour obvier à cet inconvénient, je traite l'urine aussitôt son émission par un sulfate, le sulfate d'ammoniaque, puis par l'acétate d'ammoniaque. On aura ainsi formé une solution de sulfate de plomb dans l'acétate, laquelle se rendra facilement dans l'eau distillée du vase extérieur. On peut remplacer, mais les résultats sont moins nets, l'acétate d'ammoniaque par l'iodure de potassium en grand excès : celui-ci passe rapidement entraînant avec lui l'iodure de plomb formé et dissous.

J'avais pensé que puisque l'hyposulfite de soude entraînait chez les saturnins le plomb de l'économie, il faciliterait son passage au travers les corps poreux, mais les résultats n'ont pas été ceux que j'attendais sans pouvoir m'en rendre compte. Nous pourrons cependant plus loin utiliser cette action de l'hyposulfite dans la recherche du plomb quand on aura à examiner des matières organiques solides : des organes.

L'appareil dialyseur qui me paraît le plus commode en tous points pour ces essais et qui m'a donné les meilleurs résultats, est le suivant : comme vase extérieur je me suis servi de poches cylindriques en baudruche d'une capacité d'un tiers de litre environ; le vase extérieur, celui dans lequel on verse de l'eau distillée, était en verre et assez large pour pouvoir contenir plusieurs poches; celles-ci plongeant dans l'eau étaient suspendues à de petits triangles de bois placés sur le vase extérieur. Je préfère ces poches aux manchons faits en verre et fermés par une membrane, car la diffusion s'opère sur une plus grande surface et par cela même, moins

lentement. Je les préfère aussi aux vases en terre trop poreuse, car elles n'ont pas l'inconvénient de se laisser traverser aussi facilement par les matières organiques dont la présence nuirait aux réactions. N'ayant pas essayé la véritable porcelaine dégourdie, je ne puis rien dire sur son emploi.

Ayant donc abandonné les poches pleines d'urine dans l'eau distillée, il faut soumettre cette eau aux réactifs; mais en raison de la grande proportion de liquide employé, on a une solution trop étendue; il est donc indispensable de l'évaporer; ce qui n'est que long, mais nullement incommode, puisqu'il n'y a pas ou peu de matières organiques. On peut d'ailleurs absorber le sel de plomb par du noir animal ou, comme nous le verrons bientôt, se servir de l'électricité pour isoler le métal.

Parmi les caractères des sels de plomb, il en est un que l'on peut utiliser pour la recherche qui nous occupe. On sait que le zinc, le fer et l'étain précipitent le plomb à l'état métallique de ses dissolutions; c'est d'ailleurs sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'arbre de Saturne. On pourra donc, au moyen d'une lame d'un de ces trois métaux, s'emparer du plomb contenu dans un liquide. Mais, dans cette circonstance encore, l'expérience qui réussit quand on opère avec des solutions assez concentrées et pures, ne donne que des résultats négatifs quand on soumet à l'essai une liqueur très-étendue et contenant des matières étrangères, comme l'urine par exemple.

J'ai pensé que, dans ce cas, on pourrait augmenter l'action des métaux sur les dissolutions plombiques en faisant intervenir l'électricité. L'expérience m'a démontré qu'une simple lame de zinc plongeant dans une urine contenant du plomb ne précipite aucune trace de métal, tandis que cette même lame de zinc suspendue au pôle négatif d'une pile en renfermait une quantité appréciable quand on avait fait passer le courant électrique dans l'urine pendant quelques heures.

Des trois métaux, zinc, fer, étain, le premier est celui qui semble donner les meilleurs résultats. Comme source d'électricité, je me suis servi d'un élément de Daniell.

Sous la double influence du zinc et de l'électricité, le plomb contenu dans l'urine est précipité, mais c'est surtout dans cette circonstance

qu'il faut être sûr d'avoir le composé plombique, parfaitement dissous. La combinaison du métal avec la matière organique n'est que difficilement décomposé par la pile, il faut pour réussir traiter, comme je l'ai déjà fait dans les essais de dialyse, d'abord par le sulfate d'ammoniaque afin de former du sulfate, puis par l'acétate d'ammoniaque qui le dissoudra. (La présence des matières organiques n'empêche pas le plomb d'être précipité par l'acide sulfurique ou un sulfate et par un sulfure).

Après donc avoir préparé quelques litres d'urine comme je l'ai indiqué, quand on veut les soumettre à la dialyse, on en placera une certaine quantité dans un entonnoir muni à la partie inférieure d'un robinet. Le liquide devra s'écouler lentement. Immédiatement au-dessus de ce robinet je place une lame de zinc pur roulée en spirale, laquelle est suspendue au pôle négatif de la pile. Je suspens au pôle positif une seconde lame de même métal.

Le liquide s'écoulant, on remplira le filtre avec de l'urine nouvelle jusqu'à ce que tout soit épuisé. Pour être certain du résultat, on fera bien de répéter l'expérience une seconde et même une troisième fois.

En remplaçant l'acétate d'ammoniaque par l'hyposulfite de soude, l'iodure de potassium, je n'ai rien obtenu, ce qui semblerait indiquer que ces corps n'ont pas d'action sur la combinaison de matière organique et de plomb contenue dans l'urine. Il y a là une contradiction qu'il serait intéressant d'étudier, puisque l'hyposulfite entraîne le plomb de l'économie et que l'iodure a, dit-on, aussi cette propriété. Il faut donc admettre que l'hyposulfite dissolvant le composé plombique de l'économie et n'ayant pas d'action sur celui qui se trouve dans l'urine quand le malade n'a suivi aucun traitement, ces deux composés sont différents?

L'expérience faite, on dissoudra le zinc du pôle négatif dans l'acide nitrique puis, chauffant légèrement pour chasser l'excès d'acide et reprenant par l'eau distillée, on aura une solution d'azotate de zinc contenant de l'azotate de plomb. Pour séparer ces métaux, il suffit de se rappeler que le zinc n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré dans les liqueurs acides, tandis que le plomb dans cette circonstence le sera complétement.

Supposons maintenant que l'on ait à rechercher le plomb dans

des organes. Comme ce métal et ses sels sont presque tous fixes, la méthode recommandée dans les traités de toxicologie, pour leur recherche, consiste à détruire la matière organique par la chaleur, après l'avoir convenablement desséchée. Mais, comme je l'ai déjà fait remarquer, on connaît la longueur et l'incommodité de cette opération. Malgré les inconvénients que présente ce procédé, il est certain qu'il est excellent et qu'il donne toujours des résultats sûrs. Il suffira de traiter par l'acide nitrique le résidu de la calcination, évaporer, reprendre par l'eau pure, pour soumettre la liqueur aux réactifs.

On peut, pour détruire la matière organique, avoir recours aux procédés connus : employer par exemple l'acide azotique additionné d'acide sulfurique comme l'a indiqué Orfila; l'acide azotique et le chlorate de potasse; ou, comme le fait M. Rapp, se servir de l'azotate de potasse. On peut aussi, comme le recommandent MM. Danger et Flandrin, avoir recours à l'acide sulfurique seul, ou bien encore, avec M. Duflos, traiter la matière par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

Tous ces procédés, pour la recherche qui nous occupe, sont également bons au point de vue du résultat; ils n'ont contre eux que leur longueur et leur répugnante incommodité.

Le chlore comme agent destructeur est d'un excellent emploi, et comme on opère dans des appareils parfaitement fermés, on n'a pas à redouter la formation de vapeurs organiques. Mais aussi que de temps faut-il pour obtenir la désorganisation complète, c'est-à-dire la transformation des matières en un liquide lactescent ! Ne faut-il pas faire passer pendant plusieurs jours le courant de chlore pour atteindre ce résultat? Pour faciliter en quelque sorte l'action du chlore, on propose d'ajouter un peu de potasse aux matières. Il se forme dans cette circonstance un hypochlorite qui semble oxyder plus promptement les matières.

D'après ce qui précède, il est donc permis d'affirmer que de tous les procédés possibles, celui-ci sera le meilleur qui permettra de retirer la matière toxique sans être obligé de détruire l'organe.

Nous avons un cerveau à examiner :

La combinaison de plomb avec la matière organique est insoluble dans l'eau, il est facile de le constater en faisant macérer les organes

qui en contiennent dans l'eau distillée et en examinant le liquide. Mais cette combinaison est décomposés par les acides sulfhydrique et sulfurique ; on a un sulfure dans le premier cas et un sulfate dans le second. C'est d'ailleurs une propriété du plomb, d'être précipité par ces deux acides en présence même des matières organiques.

Je traite donc la matière cérébrale par l'acide sulfurique pur ; je triture de manière à en former une bouillie que j'abandonne quelques instants. Comme le résultat le prouve, il s'est formé du sulfate de plomb qu'il faut maintenant dissoudre. Je traite par l'ammoniaque en excès, j'agite encore et je verse de l'acide acétique. Le sulfate de plomb est alors dissous dans l'acétate d'ammoniaque formé. J'ajoute assez d'eau distillée pour avoir une bouillie très-claire. C'est maintenant à la dialyse que j'ai recours pour isoler le sel plombique; je verse la bouillie dans des poches en baudruche semblables à celles dont je me suis servi pour examiner l'urine. Je plonge ces poches dans un vase cylindrique contenant de l'eau distillée, et au bout de quelques heures le sulfate de plomb dissous dans l'acétate est en partie passé dans l'eau du vase extérieur. Il suffit maintenant d'évaporer le liquide jusqu'à siccité et de faire bouillir le résidu avec l'acide azotique. Il est indispensable parfois de calciner le résidu afin de brûler la petite quantité de matière organique qui aurait pu traverser les membranes, comme cela ne manque pas d'arriver si l'on tarde à examiner le liquide dans lequel plongent les poches. Après avoir traité par l'acide azotique, évaporé, on ajoutera de l'eau distillée pour soumettre la solution aux réactifs. Ce procédé est sûr, il est rapide. L'évaporation du liquide est la partie la plus longue de l'opération ; on pourrait la remplacer, mais peut-être aux dépens du résultat, en retirant le plomb du liquide au moyen du noir animal, ou en faisant passer quelques bulles d'hydrogène sulfuré, laissant déposer, décantant, et traitant le résidu comme nous l'avons déjà indiqué.

Quand, comme je viens de le faire, on a un cerveau à examiner, ce procédé est excellent; on obtient très-promptement la bouillie claire destinée à être soumise à la dialyse, mais si l'on a un organe plus résistant, un foie par exemple, il faut avoir soin de le réduire en pulpe par la trituration avant de le soumettre à l'action de l'acide sulfurique et de l'acétate d'ammoniaque. Sans cette précaution on risquerait de n'arriver qu'à un faux résultat.

Un dernier procédé pour retirer le composé de plomb qui se

trouvé dans les organes et qui est fondé sur l'action de l'hyposulfite de soude sur les saturnins, consiste à employer ce sel comme dissolvant. Il suffit de triturer l'organe à examiner avec une solution étendue d'hyposulfure et de laisser en contact pendant quelques heures. On pourra soumettre à la dialyse, comme précédemment, la bouillie qui résulte de cette macération ou mieux filtrer et évaporer le liquide. Après avoir ajouté au résidu de l'évaporation du carbonate de soude, on calcinera pour reprendre le résidu par l'acide azotique. La calcination en présence d'un carbonate alcalin a pour but de transformer le plomb en carbonate qui se dissout facilement dans l'acide nitrique. On aura donc une solution d'azotate que l'on soumettra aux réactifs ordinaires des sels de plomb.

Je n'ai pas eu la prétention, dans les quelques pages qui précèdent, de faire une véritable thèse, c'est-à-dire un travail nouveau et complet sur un sujet peu connu. J'ai pensé qu'une monographie dans laquelle je mentionnais plusieurs essais à l'aide desquels on arrivait à des procédés très-pratiques pour la recherche toxicologique du plomb, serait accueillie plus favorablement par mes juges que la synthèse exigée aux derniers examens, laquelle n'est qu'une reproduction fidèle du Codex ou de tout autre ouvrage.

Vu : bon à imprimer,
Le Directeur,
BUSSY.

Vu et permis d'imprimer.
Le vice-recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.



Paris. — Imprimerie de Cusset et Cᵉ, rue Racine, 26.